

УДК 541.64:539.2:620.192.5

**НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ПОЛИАМФОЛИТНЫХ СЕТОК
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С МЕТААКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
И 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТОМ**

Стародубцев С. Г., Рябина В. Р.

Исследовано набухание полiamфолитных сеток сополимеров акриламида с метакриловой кислотой и 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфатом, синтезированных в условиях большого разбавления. Полученные гели обладают особенностями, не присущими одноименно заряженным сеткам и сеткам, полученным в концентрированных растворах полимеров: набухание гелей в изоэлектрической точке увеличивается при возрастании ионной силы; при определенной степени компенсации зарядов в полiamфолитных набухших сетках обнаруживаются экстремумы на зависимостях набухания от ионной силы; коллапс сеток, содержащих избыток зарядов одного знака может протекать как фазовый переход первого рода. Показано, что теория набухания заряженных сеток, синтезированных при большом разбавлении, развитая Хохловым и Вавилевской, правильно предсказывает основные особенности их поведения.

За последние годы появились данные о том, что свойства набухших полимерных сеток, полученных в условиях большого разбавления, могут существенно отличаться от свойств сеток, синтезированных в концентрированном растворе или в массе. Важнейшей их особенностью является способность резко, иногда скачком, уменьшать свой объем (коллапсировать) при ухудшении качества растворителя [1, 2], понижении [1] или повышении [3, 4] температуры, снижении pH среды [5], увеличении ионной силы раствора [6], приложении внешних механических сил [7, 8]. Скачкообразное изменение объема геля представляет собой фазовый переход первого рода. Это явление наблюдалось для заряженных [1–3, 5–7] и нейтральных [4] сеток, а также для нейтральных сеток, содержащих заряженные иммобилизованные макромолекулы [9].

В литературе отсутствуют экспериментальные данные о поведении набухших полiamфолитных сеток, полученных в условиях большого разбавления. Теоретический анализ их свойств, проведенный в работах [10–12], показывает, что на величину набухания сеток заметное влияние должны оказывать кулоновские взаимодействия противоположно заряженных звеньев. Цель данной работы – экспериментальное изучение набухания полiamфолитных гелей, синтезированных при большом разбавлении, и сопоставление их свойств со свойствами, предсказываемыми теорией.

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры акриламида с метакрилатом натрия (МАК) и 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфатом (ДВПС), сшитые N,N'-метилен-бис-акриламидом (БАА).

Гели получали радикальной сополимеризацией водных растворов мономеров в присутствии инициатора радикальной полимеризации, редокс-системы: тетраметил-этилендиамин (ТМЭДА) – персульфат аммония. Объемная доля полимера в гелях после синтеза v_2^0 составляла 0,04. Методика синтеза описана в работе [13]. Образцы диаметром 3,0–4,5 мм отмывали в дистиллированной воде в течение 7 сут, подсушивали на воздухе, а затем помещали в различные смеси этанола с водой или водные растворы КBr. Растворы меняли несколько раз до достижения равновесия между гелями и средой.

Степень набухания гелей характеризовали величиной $\Phi = V_0/V$, где V_0 и V – объем образца в момент получения и при равновесии. Величины V_0 и V рассчитывали из значений диаметра образца после синтеза D^0 и при достижении равновесия D . Значения D^0 и D определяли на компараторе с точностью 0,2 %.

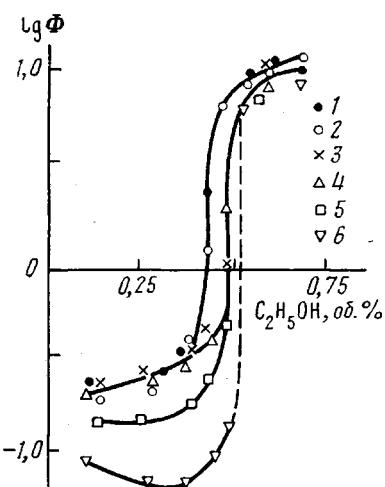


Рис. 1

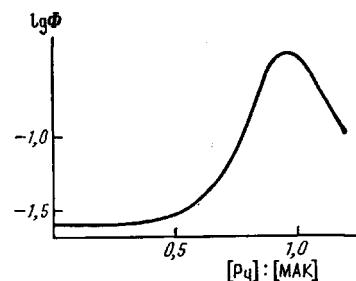


Рис. 2

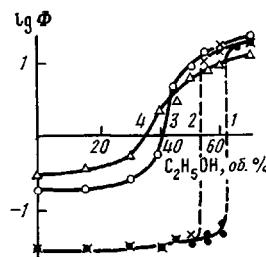


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость Φ от состава водно-этанольной смеси для нейтрального (1) и положительно заряженных (2-6) гелей. Состав сеток (моль. %): ДВПС 0 (1); 0,05 (2); 0,22 (3); 0,33 (4); 0,44 (5) и 1,00 (6); БАА 0,21, акриламида до 100; 25°

Рис. 2. Зависимость Φ для гидрогелей от соотношения между противоположно заряженными звеньями в сетках. Содержание МАК 1,83, БАА 0,21; акриламида до 100 моль.%; [Ру] – концентрация звеньев ДВПС; 25°

Рис. 3. Зависимость Φ от состава водно-этанольных растворов для одноименно заряженного (1) и поликарбонатных (2-4) гелей со степенью нейтрализации 0,25 (2), 0,50 (3) и 1,00 (4). Состав сеток (моль. %): МАК 1,83; БАА 0,21; ДВПС 0 (1), 0,46 (2), 0,92 (3) и 1,83 (4); акриламида до 100; 25°

Модуль сдвига G гелей находили для цилиндрических образцов после синтеза. С этой целью верхнюю часть образца фиксировали в зажиме, а нижнюю часть за jaki мали кусочками тонкой листовой нержавеющей стали или свинца известной массы. Деформацию определяли с помощью катетометра по расстоянию между двумя метками, нанесенными на образец. Величину G определяли по формуле

$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}), \quad (1)$$

где λ – степень удлинения; σ – напряжение. Для нахождения значений G использовали результаты не менее трех измерений.

В работе [13] было показано, что введение в нейтральные поликарбамидные гели отрицательно заряженных метакрилатных групп сопровождается увеличением степени набухания сеток в хорошем растворителе. При добавлении осадителя в систему сетки коллапсируют. Для того чтобы коллапс носил характер фазового перехода, необходимо, чтобы концентрация заряженных групп в геле превышала некоторое критическое значение.

Аналогичные закономерности наблюдаются также для сеток, в которые введены положительно заряженные группы ДВПС (рис. 1). Вначале введение в гели катионных групп практически не влияет на величину Φ , а затем приводит к сильному увеличению степени набухания в хорошем растворителе. При концентрации звеньев ДВПС в сетке свыше 1,0 моль. % зависимость параметра Φ от содержания осадителя начинает носить дискретный характер.

В тех случаях, когда в сетку введены отрицательно заряженные звенья МАК, их нейтрализация катионами ДВПС приводит к уменьшению степени набухания геля (рис. 2). При эквимольном соотношении звеньев набухание минимально, избыток положительно заряженных групп вызывает повторное набухание геля.

По мере ухудшения качества растворителя набухание всех изученных гелей уменьшается. При этом в полном соответствии с предсказаниями теории [10] нейтрализация отрицательных зарядов сетки положительными сначала сопровождается уменьшением амплитуды перехода, затем переход в сколлапсированное состояние начинает носить плавный характер, а положение его сдвигается в сторону меньшего содержания осадителя (рис. 3).

Согласно теории [10], величина свободной энергии полимерной сетки, содержащей небольшое количество заряженных групп обоих знаков и набухшей в растворителе, записывается в виде

$$F = F_{int} + F_{el} + F_g + F_q, \quad (2)$$

где слагаемые описывают соответственно вклады объемных взаимодействий звеньев F_{int} , эластической свободной энергии F_{el} , свободной энергии «газа» противоионов F_g и кулоновские взаимодействия F_q . Поскольку концентрация заряженных групп в исследованных сетках невелика, объемные взаимодействия звеньев для них при одинаковой степени набухания следует считать одинаковыми. В изоэлектрической точке величина F_q обращается в нуль, и, следовательно, величина набухания геля определяется вкладами членов F_{el} и F_g в свободную энергию. Теория предсказывает, что кулоновские взаимодействия противоположно заряженных групп в этом случае должны вызывать заметное уменьшение степени набухания геля.

На рис. 4 представлена зависимость Φ от состава растворителя для нейтральной сетки I и сетки II, находящейся в изоэлектрической точке и содержащей по 1,83 мол. % заряженных групп МАК и ДВПС. В области хорошего растворителя набухание нейтральной сетки и сетки II практически не различается, их коллапс происходит при одном и том же содержании осадителя.

При сопоставлении свойств незаряженных и заряженных гелей необходимо, чтобы степень их сшивания и структура были одинаковыми. Как известно, особенности структуры сеток часто проявляются в их упругих свойствах. Поэтому необходимо было сравнить упругие свойства синтезированных нейтральных и полиамфолитных гелей при одинаковом содержании растворителя (при $\dot{v}_2^0 = 0,04$).

В таблице приведены значения модулей сдвига G для нейтрального геля I и гелей, содержащих заряженные группы. Из приведенных данных следует, что введение звеньев МАК и особенно ДВПС в полимеризационную смесь при одинаковой концентрации БАА существенно изменяет свойства образующихся гелей, снижает модуль упругости, т. е. уменьшает эффективную степень сшивания сеток.

Таким образом, совпадение значений Φ для гелей I и II не свидетельствует о том, что кулоновские взаимодействия в геле II очень малы. С точки зрения теории этот факт означает лишь то, что сумма членов F_{el} и F_q дает такой же вклад в общую свободную энергию сетки II, как член F_{el} в энергию сетки I.

Увеличение содержания заряженных звеньев обоих знаков в геле приводит к тому, что в соответствии с предсказанием теории набухание сетки в изоэлектрической точке уменьшается, а коллапс ее происходит при меньшем содержании осадителя, чем коллапс нейтрального геля (рис. 4).

Особый интерес представляет исследование набухания полиамфолитных гелей в растворах солей. Согласно выводам теории [11], зависимость

Значения равновесного модуля сдвига G гелей после синтеза

Состав сеток, мол. %				$G, \text{ Па} \cdot 10^{-4}$	Состав сеток, мол. %				$G, \text{ Па} \cdot 10^{-4}$
акрил-амид	БАА	ДВПС	МАК		акрил-амид	БАА	ДВПС	МАК	
99,79	0,21	—	—	2,5	93,37	0,21	2,75	3,67	0,7
96,12	0,21	—	3,67	1,2	92,45	0,21	3,67	3,67	0,4

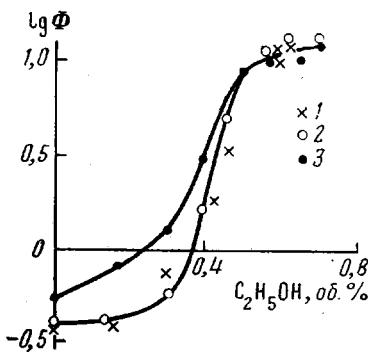


Рис. 4

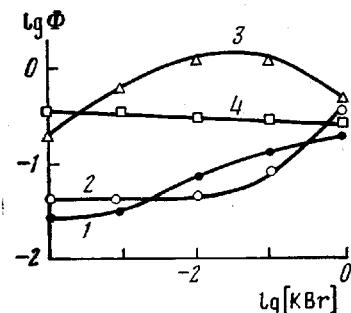


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость Φ от состава водно-этанольных растворов для нейтрального геля (1) и гелей в изоэлектрической точке (2, 3) с содержанием МАК и ДВПС по 1,83 (2) и 3,67 мол. % (3). Содержание БАА 0,21; акриламида до 100 мол. %; 25°

Рис. 5. Зависимость Φ от концентрации бромистого калия в воде для одноименно заряженного (1) и полиамфолитных (2–4) гелей со степенью нейтрализации 0,25 (2); 0,75 (3) и 1,00 (4). Состав сеток (мол. %): МАК 1,83 (1–4); БАА 0,21; ДВПС 0 (1); 0,46 (2); 1,38 (3) и 1,83 (4), акриламида до 100; 25°

параметра Φ от концентрации добавленной соли может носить экстремальный характер. Для гелей в изоэлектрической точке добавление солей должно приводить к увеличению степени набухания образцов.

В плохом растворителе для сколлацсированных гелей все эффекты, связанные с наличием заряженных групп, в значительной степени ослаблены из-за конденсации противоионов, различий в сольватирующей способности по отношению к низкомолекулярным ионам сетки и окружающей среды. Поэтому все исследования проводили в хорошем растворителе (воде).

Для одноименно заряженных сополимеров акриламид – МАК и для полиамфолитных сеток с преобладанием отрицательных зарядов (степень нейтрализации 25%) добавление соли KBr приводит к уменьшению степени набухания (рис. 5). Такой факт хорошо известен и для других заряженных сеток. Для гелей в изоэлектрической точке обнаруживается слабое возрастание степени набухания при увеличении содержания KBr в растворе. Таким образом, сетки в изоэлектрической точке способны несколько увеличивать степень набухания при увеличении ионной силы, однако для рассматриваемых сеток с низкой плотностью заряда эффект в целом оказывается незначительным.

Более сложный характер носит зависимость параметра Φ от концентрации соли для сеток, у которых значительная часть заряда скомпенсирована зарядами противоположного знака. На рис. 5 приведена зависимость Φ от концентрации KBr для гелей, в которых степень нейтрализации анионов МАК катионами ДВПС достигает 75%. На экспериментальной кривой можно выделить два участка. При малой ионной силе набухание сетки уменьшается, а затем, когда концентрация соли во внешнем растворе становится выше концентрации заряженных групп в геле, образец увеличивает свои размеры.

Обнаруженный факт экстремальной зависимости набухания полиамфолитных сеток от ионной силы может быть интерпретирован в рамках теории разбавленных заряженных сеток [11]. В отсутствие соли или при очень низкой ее концентрации набухание геля определяется в основном осмотическим давлением противоионов, т. е. поведение геля в этом случае сходно с поведением одноименно заряженных набухших сеток. С ростом концентрации соли сетка уменьшает свои размеры, одновременно возрастает относительный вклад кулоновских взаимодействий в свободную энергию сетки. При очень больших значениях ионной силы сетка ведет

себя как незаряженная, а ее объем выше, чем при промежуточной концентрации соли.

Таким образом, полиамфолитные сетки, полученные при большом разбавлении, обладают рядом особенностей, не присущих одноименно заряженным сеткам: набухание гелей в изоэлектрической точке возрастает при увеличении ионной силы во внешнем растворе; при определенной степени компенсации зарядов в полиамфолитных гелях обнаруживаются экстремумы на зависимостях их степени набухания от ионной силы.

Теория, описывающая свойства заряженных сеток, синтезированных при большом разбавлении [10, 11], правильно предсказывает основные особенности их поведения.

Авторы благодарят В. А. Кабанова и А. Р. Хохлова за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka T. // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
2. Tanaka T. // Polymer. 1979. V. 20. № 11. P. 1404.
3. Ilavsky M., Hrauz J., Ulbrich K. // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 2/3. P. 107.
4. Hirokawa Y., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6379.
5. Tanaka T., Fillmore D., Shao-Tang Sun, Nishio I., Swislow G., Shah A. // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
6. Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
7. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р., Василевская В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 485.
8. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Василевская В. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 392.
9. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р., Василевская В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 500.
10. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
11. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
12. Хохлов А. Р., Василевская В. В., Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Рябина В. Р. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов, 1985. Ч. 1. С. 78.
13. Ilavsky M. Macromolecules. 1982. V. 15. № 7. P. 782.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut глазных болезней

Поступила в редакцию
22.IV.1986

SWELLING AND COLLAPSE OF POLYAMPHOLYTE NETWORKS OF COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE WITH METHACRYLIC ACID AND 1,2-DIMETHYL-5-VINYLPYRIDINIUM METHYLSULFATE

Starodubtsev S. G., Ryabina V. R.

Summary

Swelling of polyampholyte networks of copolymers of acrylamide with methacrylic acid and 1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methylsulfate synthesized in conditions of high dilution has been studied. The properties of obtained gels differ from those of equally charged networks and networks obtained in concentrated polymer solutions: swelling in the isoelectrical point is increased with increase of the ionic strength; the dependences of swelling on the ionic strength have extrema for the definite degree of charge compensation in polyampholyte swelled networks; the collapse of networks having an excess of the charge of the same sign can proceed as the first-order transition. The theory of swelling of charged networks synthesized in conditions of high dilution developed by Khokhlov and Vasilevskaya predicts the main features of their behaviour correctly.